

Рис. 2. Сопоставление величин выхода радия при его совместном осаждении с  $\text{BaSO}_4$ , установленные по  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{133}\text{Ba}$ / Соотношение бария-носителя (Ba) и затравочного раствора (ЗР): эксперименты № (1 – 3) – 30 мкг Ba и 0,1 – 0,3 мл ЗР; № (4 – 6) – 50 мкг Ba и 0,1 – 0,3 мл ЗР; № (7 – 9) – 70 мкг Ba и 0,1 – 0,3 мл ЗР; № 10 – 120 мкг Ba и 0,3 мл ЗР; № (11 – 12) – 170 мкг Ba и 0,2 – 0,3 мл ЗР

Разделение бария и кальция основано на значительном различии между произведениями растворимости  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$ ;  $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 6,26 \cdot 10^{-5}$ ). Условия совместного осаждения радия с сульфатом бария подбирали таким образом, чтобы произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$  не достигалось и катионы  $\text{Ca}^{2+}$  оставались в растворе. Для этого в растворе создавали минимальную концентрацию анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , обеспечивающую осаждение бария, но не достаточную для формирования осадка сульфата кальция.

В результате проведенных исследований определены условия формирования тонкослойных однородных осадков  $\text{Ba(Ra)SO}_4$ , позволяющих идентифицировать изотопы радия методом альфа-спектрометрии. Показано, что использование в  $^{133}\text{Ba}$  позволяет надежно определять выход радия при проведении радиохимического анализа природных объектов (образцов почв, грунтов, почвенных растворов, грунтовых вод и т. д.).

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ АМЕРИЦИИ ГУМУСОВЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

М. В. Попеня, Е. В. Войникова, Н. В. Казаченко

### ВВЕДЕНИЕ

$^{241}\text{Am}$  является продуктом бета-распада  $^{241}\text{Pu}$ , в заметных количествах выброшенного из разрушенного реактора в результате Чернобыльской

аварии 1986 г. Это долгоживущий альфа-излучающий радионуклид с периодом полураспада 458 лет и энергией альфа-частиц, достигающей 5 МэВ. Из-за постоянного образования  $^{241}\text{Am}$  ареал загрязнения почвы альфа-излучающими радионуклидами будет постепенно расширяться. Накопление  $^{241}\text{Am}$  будет продолжаться до 2058 г., когда его количество достигнет максимального уровня. Затем его содержание в компонентах окружающей среды будет постепенно снижаться.

Вследствие более высокой подвижности и биологической доступности  $^{241}\text{Am}$  представляет большую радиологическую опасность, чем изотопы плутония  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ . Самые высокие уровни загрязнения отмечаются на территории Полесского государственного радиоэкологического заповедника, где сосредоточено основное количество трансурановых элементов (ТУЭ).

Одним из способов снижения поступления  $^{241}\text{Am}$  в организм человека является его закрепление в составе малорастворимых компонентов почвенного комплекса, ограничивающее миграцию радионуклида по пищевым цепям через звено почва – растение. Америций характеризуется высокой склонностью к образованию комплексных соединений, в том числе и с компонентами гумусовых веществ.

Цель настоящей работы – исследовать сорбционную способность гумусовых препаратов, созданных на основе компонентов торфяных почв, по отношению к америцию.

### **ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объектами исследования являлись препараты гумусовых веществ, выделенных из торфяных почв, которые отличались по молекулярно-массовому составу и содержанию карбоксильных и гидроксильных групп, определяющих процессы комплексообразования и сорбцию америция на препаратах. Молекулярно-массовый состав гумусовых веществ и содержание в них карбоксильных и гидроксильных функциональных групп приведены в табл. 1 и 2.

Исследования сорбции америция на препаратах проводили в модельных системах. Каждая система состояла из гумусового препарата и раствора, включающего основные компоненты реальных почвенных растворов и определенное количество  $^{241}\text{Am}$ . После выдерживания системы в течение заданного времени сорбент отделяли от раствора, пропуская смесь через мембранные фильтры с диаметром пор 0,15 мкм. В пробе фильтрата определяли содержание радионуклида методом радиохимического анализа с идентификацией  $^{241}\text{Am}$  на спектрометре ALPHA-KING-676 А. По полученным данным оценивали содержание америция в растворе и гумусовом препарате.

Таблица 1

**Молекулярно-массовый состав гумусовых сорбентов**

Сорбент	Содержание фракции, вес. %		
	более 50 000 а.е.м.	50 000 – 5 000 а.е.м.	менее 5 000 а.е.м.
ГВ-1	59	29	12
ГВ-2	61	30	8,8
ГВ-3	40	51	9,1

Таблица 2

**Относительное содержание карбоксильных и гидроксильных функциональных групп в гумусовых сорбентах**

Сорбент	Содержание функциональных групп, ммоль/г		
	[–COOH]	[–COOH] + [–OH]	[–COOH] : [–OH]
ГВ-1	1,75	2,53	2,2
ГВ-2	1,70	3,95	0,8
ГВ-3	0,99	3,13	0,5

Момент наступления сорбционного равновесия устанавливали, изучая изменение отношения между удельными активностями сорбента и модельного раствора в зависимости от продолжительности контакта препарата с содержащим  $^{241}\text{Am}$  модельным раствором. Время контакта составляло от 2 до 100 часов. По содержанию америция в исходном растворе и через определенный промежуток времени оценивали величину указанного отношения. Когда же отношение стабилизировалось, его принимали за величину коэффициента сорбции  $^{241}\text{Am}$  препаратом в исследуемой модельной системе.

Эксперименты проводили при pH растворов 3,0 – 5,5 в области концентраций катионов  $\text{K}^+$  от 5 до 50 ммоль/л,  $\text{Ca}^{2+}$  – 5 до 40 ммоль/л и  $\text{Fe}^{3+}$  – от 0 до 0,007 ммоль/л.

Величину коэффициента сорбции америция использовали в качестве меры сорбционной способности исследуемого препарата по отношению к радионуклиду. Более высокое значение коэффициента соответствует большей сорбционной способности препарата по отношению к  $^{241}\text{Am}$ .

**Результаты и обсуждение**

Результаты кинетических исследований показали, что через 70 часов контакта  $^{241}\text{Am}$  с гумусовым препаратом во всех изученных модельных системах достигается равновесное межфазное распределение радионуклида (рис. 1).

Установлена высокая сорбционная способность всех изученных гумусовых препаратов по отношению к  $^{241}\text{Am}$ . Величины коэффициентов сорбции находятся в интервале 19 000 – 62 000, что значительно выше коэффициентов сорбции радионуклида почвами. Так, коэффициент

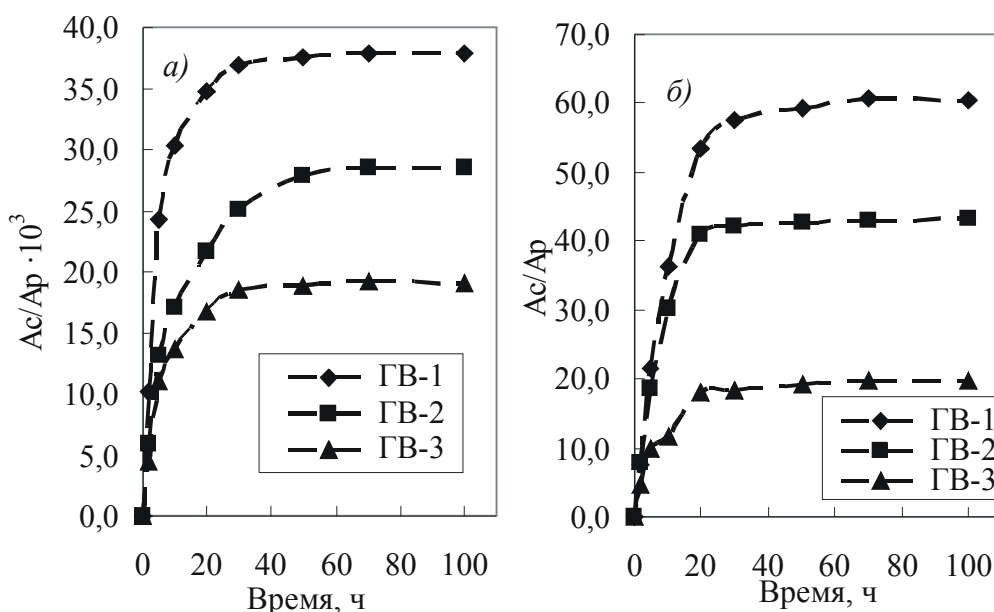


Рис.1 Изменение отношения между удельными активностями гумусового сорбента ( $A_c$ ) и раствора ( $A_p$ ) в зависимости от продолжительности сорбции  $^{241}\text{Am}$ ; концентрация катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  в растворе 5 ммоль/л; pH: а) 3; б) 5,5

сорбции  $^{241}\text{Am}$  для торфяных почв, отличающихся максимальной сорбционной способностью по отношению к радионуклиду, не превышает 3 000 [1].

Самый высокий коэффициент сорбции наблюдается для препарата ГВ-1, минимальный – для препарата ГВ-3. Более высокий коэффициент сорбции  $^{241}\text{Am}$  для препаратов ГВ-1 и ГВ-2 по сравнению с препаратом ГВ-3 можно объяснить большей долей в составе первых двух препаратов высокомолекулярной (превышающей 50 000 а.е.м.) гуминовокислотной фракции.

Компоненты гуминовокислотной фракции образуют наиболее прочные связи с катионами поливалентных металлов и обладают максимальной сорбционной способностью по отношению к ним [2]. Причиной более высокой сорбционной способности препарата ГВ-1 по сравнению с препаратом ГВ-2 может быть преобладание в препарате ГВ-1 карбоксильных групп, играющих основную роль в образовании связей с катионами металлов.

С увеличением pH среды от 3,0 до 5,5 коэффициент сорбции  $^{241}\text{Am}$  вырос примерно в 1,5 раза для препаратов ГВ-1 и ГВ-2 и практически не изменился для препарата ГВ-3. Неодинаковое влияние pH среды на величину коэффициента сорбции может быть связано с высокой долей в препарате ГВ-3 фульвокислотных компонентов. Они обладают большей общей кислотностью по сравнению с гуминовыми кислотами, поэтому их

способность образовывать комплексные соединения с металлами в меньшей степени зависит от кислотности среды [3].

Присутствующие в растворе катионы  $\text{Fe}^{3+}$  наиболее заметно (в 6 – 11 раз) снижает сорбцию  $^{241}\text{Am}$  гумусовыми препаратами. По-видимому, это связано с высокой склонностью катионов  $\text{Fe}^{3+}$  к образованию комплексных соединений с компонентами гумусовых препаратов. Увеличение при pH 5,5 концентрации катионов  $\text{Ca}^{2+}$  от 10 до 40 ммоль/л также приводит к уменьшению коэффициента сорбции америция, но не более чем в 1,5 раза. Изменение при pH 5,5 концентрации  $\text{K}^+$  в растворе от 5 до 50 ммоль/л практически не оказывает влияния на величину коэффициента сорбции америция гумусовыми препаратами. Во всех случаях сорбционная способность препаратов по отношению к  $^{241}\text{Am}$  остается значительно выше, чем почв.

В результате исследования показано, что все изученные гумусовые препараты обладают значительными резервами в отношении закрепления  $^{241}\text{Am}$  и при их внесении в почвы (особенно минеральные) могут ограничивать подвижность и биологическую доступность радионуклида растениям.

#### Литература

1. Sokolik G. A., Ovsyannikova S. V., Kimlenka I. M. Soil organic matter and migration properties of  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in solid phase-interstitial soil solution system. // Radioprotection – colloques. 2002. Vol. 37. P. 259–264.
2. Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Кимленко И. М. Влияние органических компонентов на состояние плутония и америция в почвах и почвенных растворах. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 2. С. 160–164.
3. Kim J.I., Buckau G., Bryant E. & Klenze R. Complexation of americium (III) with humic acids of different origin. // Radiochimica Acta. 1991. V. 52 – 53, P. 49 – 55.

### РЕАКЦИИ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНАЦЕТАЛЯ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ХЛОРМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ АЛКОКСИТИТАНАЦИКЛОПРОПАНОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Ю. А. Коник, Ю. Ю. Кожемякин, Д. Г. Кананович, В. Е. Исаков

При действии алкилмагниихалогенидов на алкоксиды титана (IV) генерируются алкоксититанацклопропановые реагенты, взаимодействие которых с ненасыщенными субстратами является удобным методом получения ряда ценных синтетических продуктов [1]. Разработка энантиоселективных вариантов осуществления таких превращений с использованием хиральных катализаторов на основе алкоксидов титана(IV) позволит существенно расширить область их синтетического применения.